

STN Karlsruhe

L7 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1977-06142Y [04] WPIDS
TITLE: Flame resistant nontoxic foam from organo hydrogen
siloxane - and hydroxylated organosiloxane, with rhodium
catalyst.
DERWENT CLASS: A26
PATENT ASSIGNEE(S): (DOWO) DOW CORNING CORP
COUNTRY COUNT: 6
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 2631298	A	19770120	(197704)*				<--
JP 52011263	A	19770128	(197710)				
FR 2318199	A	19770318	(197717)				
US 4026835	A	19770531	(197723)				
DE 2631298	B	19780126	(197805)				<--
JP 53048224	B	19781227	(197904)				
GB 1543215	A	19790328	(197913)				
CA 1057898	A	19790703	(197929)				
JP 56127631	A	19811006	(198146)				
JP 60049222	B	19851031	(198548)				

PRIORITY APPLN. INFO: US 1975-595917 19750714
INT. PATENT CLASSIF.: C07F007-08; C08G077-08; C08J009-00; C08K005-56;
C08L083-04; C09J009-02

BASIC ABSTRACT:

DE 2631298 A UPAB: 19930901

A heat-hardening organosiloxane foam is prep'd. by mixing (a) an organo hydrogen siloxane with is not <3 (is not <5). Si-linked H per molecule, is not >1 Si-linked H per Si atom and 1-6C alkyl, phenyl and/or 3,3,3-trifluoropropyl residues; (b) a hydroxylated organosiloxane with >1 to 2.5 Si-linked OH gps. per molecule and is not <1 1-6C alkyl, phenyl and/or 3,3,3-trifluoropropyl residue per Si atom; and (c) is not <0.0025 g Rh catalyst per 100 g (b).

The amts. of (a) and (b) are such that the molar ratio (X) of Si-linked H: Si-linked OH is 2.5-40:1 (4-10:1) and the compns. has viscosity <100,000 (<25,000) at 25 degrees C. The pot life of the compsn. is not <8 hours. It is foamed by heating to >90 degrees C.

The catalyst is RhC3(S(CH2CH3)
CH2Si(CH3)3)3; RhCl3(S(CH2CH2CH2CH3)
CH2Si(CH3)3)3; RhCl3
(CH3CH2)2S 3; RhCl3
(CH3CH2CH2CH2)2S 3; Rh2Cl6(P(CH3)
CH2Si(CH3)3)2)3; Rh2Cl6(P(CH3)
CH2Si(CH3)3)2)4; RhCl3(P(C6H5)2
CH2Si(CH3)3)3; RhCl(CO)(P(CH3)
CH2Si(CH3)3)2)2; OR RhCl(CO)

P(C6H5)3 2.

The foam is used for cushioning, sealing, underlayers, cushioning for electronic components, walls, and fittings for vehicles, e.g. buses, trains and aircraft. It is flame-repellent and non-toxic.

Compsn. prep'd. from OH-terminated polydimethylsiloxane, a trimethylsiloxy-terminated polymethyl hydrogen siloxane and 0.5 wt. % RhCl3

(CH3CH2CH2CH2)2S 3 FOAMED within 10 minutes at 150 degrees C to uniform foams with density.

STN Karlsruhe

FILE SEGMENT:	CPI
FIELD AVAILABILITY:	AB
MANUAL CODES:	CPI: A06-A00B; A08-D; A09-A01; A12-S03; A12-S04A3

51

Int. Cl. 2:

C 08 L 83/04

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 J 9/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 31 298 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 31 298

21

Aktenzeichen:

P 26 31 298.1-43

22

Anmeldetag:

12. 7. 76

43

Offenlegungstag:

20. 1. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

14. 7. 75 USA 595917

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines warmgehärteten Organosiloxanschaums

71

Anmelder:

Dow Corning Corp., Midland, Mich. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Pfenning, J., Dipl.-Ing.; Maas, I., Dipl.-Chem. Dr.;
Meinig, K.-H., Dipl.-Phys.; Lemke, J.-M., Dipl.-Ing.;
Spott, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 1000 Berlin,
8000 München u. 8900 Augsburg

72

Erfinder:

Lee, Chi-Long; Ronk, Gary Manning; Midland, Mich. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

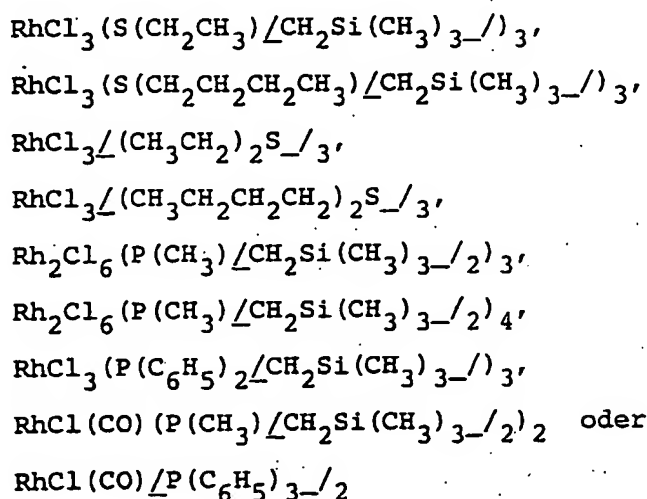
DT 26 31 298 A 1

US-PS 3 429 838 wird ein weiterer Siloxanschaum beschrieben, der hergestellt wird, indem man einen Siliconkautschuk, der ein lineares flüssiges Methylpolysiloxan mit endständigen siliciumgebundenen Hydroxylgruppen enthält, Diatomeenerde, Zinkoxid, kalzinierten Ton, Polyäthylsilicat und Zinnoc-tanoat mit einem Silicontreibmittel, das ein flüssiges trimethylsilylendblockiertes Dimethylpolysiloxan ist, bei dem einige siliciumgebundene Methylreste durch siliciumgebundene Wasserstoffatome ersetzt sind, miteinander vermischt.

Ferner sind auch flammabweisende und selbstverlöschende Siloxanschäume bekannt. In US-PS 2 956 032 wird ein flammfester Organosiloxanelastmerschaum der in US-PS 3 070 555 beschriebenen Art beschrieben, der zusätzlich Nickelbromid, aromatisches Pentabromäthylbenzol oder aromatisches Pentabromtoluol enthält. Aus US-PS 3 428 580 ist ein selbstverlöschender Organopolysiloxanharzschaum bekannt, der ein Organosiloxanpolymerharz mit Alkoxy- und Hydroxyfunktionalität, ein flüssiges Organohydrogensiloxanpolymer, eine Verbindung ohne sauer reagierende Hydroxylgruppen und einen Katalysator aus quaternären Ammoniumverbindungen und Carbonsäuresalzen von Schwermetallen enthält.

Den obigen Angaben zufolge lassen sich somit zwar bereits entsprechende Schäume herstellen, doch bereitet die Verwendung dieser Schäume über einen breiten Temperaturbereich, beispielsweise von Raumtemperatur bis hinauf zu 300 °C, immer noch ein Problem. Flammabweisende Schäume dieser Art haben darüber hinaus oft den Nachteil, daß sie beim Erhitzen giftige dampfförmige Bestandteile abgeben. Es besteht daher der Wunsch nach einem besseren elastomeren Siloxanschaum, und insbesondere nach einem flammabweisenden Elastomerschaum, der nicht toxisch ist. Aus US-PS 3 514 424 ist bekannt, daß gummiartige Siliconkautschuke durch Zusatz von Platin flammabweisend werden. Nach US-PS 3 652 488 lassen sich bestimmte Siliconkautschuke durch Einsatz einer Kombination aus Platin

Das erfindungsgemäße Verfahren der eingangs genannten Art besteht darin, daß man ein Organohydrogensiloxan mit im Mittel wenigstens drei siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül und im Mittel nicht mehr als einem siliciumgebundenen Wasserstoffatom pro Siliciumatom und mit Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen pro Rest, Phenylresten und/oder 3,3,3-Trifluorpropylresten, ein hydroxyliertes Organosiloxan mit im Mittel über 1,0 bis 2,5 siliciumgebundenen Hydroxylresten pro Molekül und im Mittel wenigstens einem Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenylrest und/oder 3,3,3-Trifluorpropylrest pro Siliciumatom, und einen Rhodiumkatalysator aus der Gruppe



miteinander vermischt, wobei der Rhodiumkatalysator in einer Menge von wenigstens 0,0025 g auf 100 g des hydroxylierten Organosiloxans vorhanden ist, und die Menge an Organohydrogensiloxan und hydroxyliertem Organosiloxan so liegt, daß sich ein Molverhältnis aus siliciumgebundenen Wasserstoffatomen und siliciumgebundenen Hydroxylresten von 2,5:1 bis 40:1 ergibt, wodurch man ein Gemisch mit einer Viskosität von weniger als 100 000 cP bei 25 °C und einer Topfzeit von wenigstens 8 Stunden erhält, und das auf diese Weise erhaltene Gemisch zur Bildung eines Schaums dann auf eine Temperatur von über 90 °C erhitzt.

Härtungsprozeß rasch ablaufen, wenn man die Gemische auf über 90 °C erhitzt. Das Material läßt sich somit erst bei Bedarf Verschäumen und Härten, wobei für die Verarbeitung des Gemisches, beispielsweise das Einbringen in den Hohlraum einer Form, das Verteilen des Materials zu einer dünnen Folie oder auf einen Gegenstand, genügend Zeit bleibt und man dieses Material dann bei Bedarf durch Erhitzen auf über 90 °C verschäumen und härten kann. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen schäumen bei Lagerung bei Raumtemperatur nicht auf, und sie müssen zum Verschäumen und Härten erhitzt werden. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen gelieren zwar bei Raumtemperatur nach längerzeitiger Lagerung. Demgegenüber schäumen die oben erwähnten Zubereitungen beim Stehenlassen bei Raumtemperatur auf (DT-OS 25 48 510).

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ferner so ausgestaltet werden, daß man das Gemisch aus Organohydrosiloxan, hydroxyliertem Organosiloxan und Rhodiumkatalysator auch zu anderen Siliconelastomerzubereitungen gibt, beispielsweise solchen Zubereitungen, die ein Vinylorganopolysiloxan, ein Organohydrogensiloxan und einen Platinkatalysator enthalten, und auch eine derartige Zubereitung ergibt wiederum einen geeigneten Schaum. Die Siliconelastomerzubereitung läßt sich mit dem Organohydrogensiloxan oder dem Rhodiumkatalysator vermischen, oder man kann sie sowohl mit dem Organohydrogensiloxan als auch dem Rhodiumkatalysator vermischen und das dabei erhaltene Gemisch dann mit dem hydroxylierten Organosiloxan versetzen. Eine bequeme und bevorzugte Arbeitsweise besteht darin, daß man das Organohydrogensiloxan als letzten Bestandteil zugibt.

Als Organohydrogensiloxan läßt sich jedes Siloxan verwenden, das im Mittel über wenigstens 3 siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül verfügt und im Mittel nicht mehr

Das hydroxylierte Organosiloxan enthält wenigstens einen organischen Rest pro Siliciumatom. Beispiele geeigneter hydroxylierter Organosiloxane sind hydroxylenblockiertes Polydimethylsiloxan, hydroxylenblockiertes Polydiorganosiloxan mit Siloxaneinheiten aus Dimethylsiloxaneinheiten und Phenylmethylsiloxaneinheiten, hydroxylenblockiertes Polymethyl-3,3,3-trifluorpropylsiloxan und hydroxylenblockiertes Polyorganosiloxan mit Siloxaneinheiten aus Monomethylsiloxan, Dimethylsiloxan, Monophenylsiloxan und Diphenylsiloxan. Zu den erfindungsgemäß geeigneten hydroxylierten Organosiloxanen gehören ferner auch Gemische aus hydroxylierten Organosiloxanpolymeren und hydroxylierten Organosilanen, beispielsweise ein Gemisch aus hydroxylenblockiertem Polydimethylsiloxan und Diphenylmethylsilanol. Sofern wenigstens eine gewisse Menge an hydroxyliertem Organosiloxanpolymer mit zwei oder mehr Hydroxylresten pro Molekül vorhanden ist, können hydroxylierte Silane eingesetzt werden, um für die erforderliche Menge an mehr als 1,0 bis 2,5 siliciumgebundenen Hydroxylresten pro Molekül zu sorgen.

Die Rhodiumkomplexe, die erfindungsgemäß als Katalysatoren verwendet werden, sind bekannt. Diejenigen Rhodiumkomplexe, welche Diorganoschwefelliganden enthalten, lassen sich nach den Angaben von Journal of the Chemical Society (A), (1971), 899 herstellen. Die siliciumhaltigen Sulfide können nach Journal of Organic Chemistry 1952, 17, 1393 hergestellt werden. Der Rhodiumkomplex der Formel $\text{RhCl}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-}/\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-}/)_3$ läßt sich herstellen, indem man drei oder vier Mol $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-}/\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-}/$ mit $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in einem Alkohol als Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 °C bis Rückflußtemperatur umsetzt. Die Phosphorverbindungen sind aus GB-PS 1 179 242 bekannt. Der

Das Molekulargewicht irgendeines bestimmten Bestandteils ist nicht wesentlich, sofern dieser Bestandteil in der Gesamtkombination verträglich oder dispergierbar ist und die Gesamtkombination eine Viskosität von weniger als 100 000 cP bei 25 °C, vorzugsweise weniger als 25 000 cP bei 25 °C, hat. Bei einer Viskosität von über 100 000 cP wird das Vermischen der Bestandteile zu einem Problem. Die Eigenschaften des Schaum, wie Hohlraumgröße und Dichte, werden ebenfalls durch die Art des Vermischens beeinflusst. Am besten werden die einzelnen Bestandteile gründlich mechanisch miteinander vermischt. Da es jedoch so viele Variablen aus Mischgeschwindigkeit, Vorrichtungsart, Scherbedingungen und dergleichen gibt, lassen sich aussagekräftige Bedingungen praktisch nicht definieren. Darüber hinaus würde sich jeder als geeignet empfundene Satz von Bedingungen wieder ändern, wenn man Art und Menge der einzelnen Bestandteile verändert.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können ferner auch mit benzollöslichen vinylhaltigen triorganosiloxyendblockierten Polydiorganosiloxanen mit im Mittel etwa zwei Vinylresten pro Molekül in Mengen von bis zu 85 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht aus dem vinylhaltigen triorganosiloxyendblockierten Polydiorganosiloxan und dem hydroxylierten Organosiloxan, versetzt werden. Diese vinylhaltigen Polydiorganosiloxane können Gemische oder Einzelverbindungen sein und außer den Vinylresten organische Rest enthalten, wie sie oben für das Organohydrogensiloxan angegeben worden sind. Polymere dieser Art werden beispielsweise in US-PS 3 445 420 und 3 453 234 beschrieben. Die vinylhaltigen triorganosiloxyendblockierten Polydiorganosiloxane sind vorzugsweise in Mengen von 50 Gewichtsprozent oder weniger vorhanden, und zwar bezogen auf das Gesamtgewicht aus dem vinylhaltigen triorganosiloxyendblockierten Polydiorganosiloxan und dem hydroxylierten Organosiloxan. Mit 50 bis

Zubereitung, dann erhält man einen Schaum mit noch besserer flammabweisender Wirkung. Bei Verwendung von Ruß erhält man Schäume, die in kurzer Zeit selbst verlöschen, keine toxischen Gase entwickeln und keine toxischen Bestandteile enthalten.

Die oben beschriebenen Schäume sind flammabweisend und selbstverlöschend, und sie eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Polstermaterialien, Kissen, Unterlagen, Ablativschichten, feuerfesten Polsterungen für elektronische Bauteile, feuerabweisenden Wänden, feuerfesten Dichtungen sowie zur feuersicheren Ausrüstung von Räumen, in denen sich Personen aufhalten, wie Omnibusse, Züge oder Flugzeuge.

Die Dichte der erfindungsgemäßen Schäume läßt sich von 0,10 bis 0,80 g pro ccm variieren. Diese Dichten lassen sich verändern, indem man das Verhältnis aus den siliciumgebundenen Wasserstoffatomen zu den siliciumgebundenen Hydroxylgruppen oder auch die Füllstoffmenge verändert. Die Dichte der gehärteten Schaumprodukte kann erfindungsgemäß gesteuert werden. Bei einer vorgegebenen Zubereitung nimmt die Schaumdichte mit zunehmender Konzentration an Rhodiumkatalysator ab. Die Schaumdichte läßt sich ferner auch durch Veränderung der beim Aufschäumen angewandten Temperaturen steuern. Mit zunehmender Aufschäumtemperatur erniedrigt sich die Schaumdichte. Innerhalb bestimmter Grenzen läßt sich somit die Schaumdichte durch Veränderung des Rhodiumkatalysators und der Aufschäumtemperatur steuern. Die oben angegebenen Dichten sind auf übliche Füllstoffarten abgestellt, es lassen sich jedoch auch Materialien mit Dichten außerhalb dieses Bereiches herstellen, wenn man bestimmte nicht übliche oder exotische Füllstoffe einsetzt.

B e i s p i e l 2

Zur Herstellung einer Zubereitung werden 100 Gewichtsteile eines hydroxylenblockierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von etwa 2200 cP bei 25 °C, 5 Gewichtsteile gummiartiges dimethylvinylsiloxyenblockiertes Polydimethylsiloxan mit einer Williams-Plastizität zwischen 0,140 und 0,165 cm, 25 Gewichtsteile Diatomeenerde, 10 Gewichtsteile hydroxylenblockiertes Polydimethylsiloxan mit etwa 4 Gewichtsprozent siliciumgebundenen Hydroxylresten, 10 Gewichtsteile trimethylsiloxyenblockiertes Polymethylhydrogensiloxan mit etwa 1,6 Gewichtsprozent siliciumgebundenen Wasserstoffatomen und 0,96 Gewichtsteile Rhodiumkatalysatorlösung der in Beispiel 1 angegebenen Art miteinander vermischt. Durch Erhitzen einer Probe der obigen Zubereitung auf eine Temperatur von 150 °C entsteht innerhalb von etwa 5 Minuten ein hervorragender elastomerer Schaum. Der Schaum hat eine Dichte von 0,2 g pro ccm.

B e i s p i e l 3

Es werden 4 Zubereitungen hergestellt, indem man 100 Gewichtsteile eines hydroxylenblockierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von etwa 2200 cP bei einer Temperatur von 25 °C, 10 Gewichtsteile eines gummiartigen dimethylvinylsiloxyenblockierten Polydiorganosiloxans mit etwa 99,4 Molprozent Dimethylsiloxaneinheiten und 0,6 Molprozent Methylvinylsiloxaneinheiten sowie einer Williams-Plastizität im Bereich von 0,140 bis 0,165 cm, 24,4 Gewichtsteile Diatomeenerde, 13,3 Gewichtsteile hydroxylenblockiertes Polydimethylsiloxan mit etwa 4 Gewichtsprozent siliciumgebundenen Hydroxylresten und 11,1 Gewichtsteile trimethylsiloxyenblockiertes Polymethylwasserstoffsiloxan miteinander

2631298

Tabelle

<u>Zubereitung</u>	<u>Rhodiumkatalysator, Gew.-Teile</u>	<u>Dichte g/cm³, geschäumt bei</u>		
		<u>100 °C</u>	<u>150 °C</u>	<u>200 °C</u>
1	0,11	0,333	0,194	0,175
2	1,11	0,256	0,152	0,155
3	11,11	0,138	0,119	0,109
4	1,11	0,269	0,181	0,176

16

609883/1190

100 000 cP bei 25 °C und einer Topfzeit von wenigstens 8 Stunden erhält, und das auf diese Weise erhaltene Gemisch zur Bildung eines Schaums dann auf eine Temperatur von über 90 °C erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ferner Ruß in einer Menge von 0,01 bis 2 Gewichtsteilen, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zubereitung, verwendet.

3. Verfahren zur Herstellung eines warmgehärteten Organosiloxanschaums, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Organohydrogensiloxan mit im Mittel wenigstens drei siliciumgebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül und im Mittel nicht mehr als einem siliciumgebundenen Wasserstoffatom pro Siliciumatom und mit Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen pro Rest, Phenylresten und/oder 3,3,3-Trifluorpropylresten, ein hydroxyliertes Organosiloxan mit im Mittel 1,5 bis 2,5 siliciumgebundenen Hydroxylresten pro Molekül und im Mittel wenigstens einem Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Phenylrest und/oder 3,3,3-Trifluorpropylrest pro Siliciumatom, ein benzollösliches vinylhaltiges triorganosiloxyendblockiertes Polydiorganosiloxan mit im Mittel etwa zwei Vinylresten pro Molekül, das in einer Menge vorhanden ist, die dem Gesamtgewicht aus dem hydroxylierten Organosiloxan und dem benzollöslichen vinylhaltigen triorganosiloxyendblockierten Polydiorganosiloxan entspricht und nicht mehr als 85 Gewichtsprozent ausmacht, wobei dieses benzollösliche vinylhaltige triorganosiloxyendblockierte Polydiorganosiloxan durch Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen pro Rest, Phenylreste, Vinylreste und/oder 3,3,3-Trifluorpropylreste substituiert ist und einen Rhodiumkatalysator aus der Gruppe